

①9 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**
⑪ **DE 31 08 387 A 1**

②1 Aktenzeichen:
②2 Anmeldetag:
④3 Offenlegungstag:

P 31 08 387.0
5. 3. 81
21. 1. 82

⑤1 Int. Cl. 3:
C 04 B 21/06

B 01 D 13/00
B 01 D 15/00
B 01 J 20/00
B 01 J 35/00
B 01 J 47/12
B 01 D 39/14

DE 3108387 A 1

③0 Unionspriorität: ③2 ③3 ③1
05.03.80 JP P28256-80

⑦1 Anmelder:
The Toyo Rubber Industry Co., Ltd., Osaka, JP

⑦4 Vertreter:
Eitle, W., Dipl.-Ing.; Hoffmann, K., Dipl.-Ing. Dr.rer.nat.;
Lehn, W., Dipl.-Ing.; Fuchsle, K., Dipl.-Ing.; Hansen, B.,
Dipl.-Chem. Dr.rer.nat., Pat.-Anw., 8000 München

⑦2 Erfinder:
Fukushima, Shigeyoshi; Mizuno, Masaaki, Toyonaka,
Osaka, JP; Koga, Hideaki, Takatsuki, Osaka, JP

⑤4 **Verfahren zur Herstellung von porösen keramischen Formkörpern**

Verfahren zur Herstellung eines porösen keramischen Formkörpers, bei dem man etwa 40 bis 60 Gew.-Teile Wasser zu 100 Gew.-Teilen eines keramischen Materials gibt, die keramische Aufschlämmung mit etwa 20 bis 40 Gew.-Teilen eines hydrophilen Urethanprepolymers mit einem freien Isocyanatgruppengehalt von etwa 4 bis 7 Gew.% vermischt, die Mischung nach Einführen in eine Form reagieren und schäumen läßt, den so gebildeten geschäumten Urethanformkörper trocknet und den getrockneten Urethanformkörper dann sehr langsam verbrennt und sintert unter Ausbildung eines porösen keramischen Formkörpers.
(31 08 387 - 21.01.1982)

DE 3108387 A 1

HOFFMANN · EITLE & PARTNER
PATENTANWÄLTE

3108387

DR. ING. E. HOFFMANN (1930-1976) · DIPL.-ING. W. EITLE · DR. RER. NAT. K. HOFFMANN · DIPL.-ING. W. LEHN
DIPL.-ING. K. FUCHSLE · DR. RER. NAT. D. HANSEN
ARABELLASTRASSE 4 · D-8000 MÜNCHEN 81 · TELEFON (089) 911087 · TELEX 05-29619 (PATHE)

34 702 o/wa

THE TOYO RUBBER-INDUSTRY CO., LTD., OSAKA / JAPAN

Verfahren zur Herstellung von porösen keramischen
Formkörpern

P A T E N T A N S P R Ü C H E

① Verfahren zur Herstellung von porösen keramischen
Formkörpern, dadurch g e k e n n z e i c h n e t ,
dass man

(a) etwa 40 bis 60 Gew.-Teile Wasser zu
100 Gew.-Teilen eines keramischen Materials unter
Ausbildung einer keramischen Aufschlämmung gibt,

(b) zu der Aufschlämmung etwa 20 bis 40
Gew.-Teile eines hydrophilen Uretanprepolymers
mit einem freien Isocyanatgruppengehalt von etwa
4 bis 7 Gew.%, das hergestellt wurde durch Um-
setzen eines Ethylenoxid-Propylenoxid-Copolymers

mit einem durchschnittlichen Molekulargewicht von etwa 1500 bis 3500 und einem Ethylenoxidgehalt von etwa 70 bis 90 Gew. % mit einer Polyisocyanatverbindung, enthaltend wenigstens zwei Isocyanatgruppen an den Endteilen, zugibt,

(c) das Aufschlammungsgemisch aus dem hydrophilen Urethanprepolymeren und der Keramik in eine Form gibt,

(d) das Gemisch unter Ausbildung eines geschäumten Urethanformkörpers reagieren lässt und schäumt,

(e) den so gebildeten geschäumten Urethanformkörper trocknet, und

(f) den geschäumten Urethanformkörper sehr langsam verbrennt, unter Ausbildung eines porösen keramischen Formkörpers.

2. Verfahren gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Keramikmaterial im wesentlichen aus Kaolin, Ton, Aluminiumoxid, Feldspat, Töpferton, Mullit, Zirkon, Zirkondioxid, Titandioxid, Siliziumkarbid, Kordierit oder Kombinationen davon besteht.
3. Verfahren gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Ethylenoxid-Propylenoxid-Copolymer ein Durchschnittsmolekulargewicht von etwa 2500 bis 3000 hat.

4. Verfahren gemäss Anspruch 1, dadurch g e k e n n - z e i c h n e t , dass das Gewichtsverhältnis des hydrophilen Urethanprepolymers/Wasser im Bereich von 33/100 bis 100/100 liegt.
5. Verfahren gemäss Anspruch 1, dadurch g e k e n n - z e i c h n e t , dass ein offenzelliges Schäumungsmittel zu dem hydrophilen Urethanprepolymer in einer Menge von etwa 1 bis 2 Gew.% pro 100 Gew.-Teilen des keramischen Materials zugegeben wird.
6. Verfahren gemäss Anspruch 1, dadurch g e k e n n - z e i c h n e t , dass das offenzellige Schäumungsmittel ein Polydimethylsiloxan-Polyoxyalkylen-Copolymer ist.
7. Verfahren gemäss Anspruch 1, dadurch g e k e n n - z e i c h n e t , dass die Polyisocyanatverbindung Toluoldiisocyanat oder ein Gemisch aus Toluoldiisocyanat und anderen Polyisocyanatverbindungen ist.
8. Verfahren gemäss Anspruch 1, dadurch g e k e n n - z e i c h n e t , dass der getrocknete Urethangegenstand unter allmählichem Erhitzen auf etwa 100°C bis 400°C verbrannt wird.

HOFFMANN · EITLE & PARTNER
PATENTANWÄLTE

3108387

DR. ING. E. HOFFMANN (1930-1976) · DIPL.-ING. W. EITLE · DR. RER. NAT. K. HOFFMANN · DIPL.-ING. W. LEHN
DIPL.-ING. K. FUCHSLE · DR. RER. NAT. B. HANSEN
ARABELLSTRASSE 4 · D-8000 MÜNCHEN 81 · TELEFON (089) 911087 · TELEX 05-29619 (PATHE)

34 702 o/wa

- 4 -

THE TOYO RUBBER-INDUSTRY CO., LTD., OSAKA / JAPAN

Verfahren zur Herstellung von porösen keramischen
Formkörpern

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung
von porösen keramischen Formkörpern.

Poröse keramische Materialien werden als Filtermedien,
für Ionenaustauschharze, als Membranen, als Adsorbentien,
als Katalysatorträger, als feuerfeste Steine, als Wärme-
isolierungen, als Baumaterial und dergleichen verwendet,
weil sie ausgezeichnete Antikorrosions-, Wärmebeständig-
keits- und Festigkeitseigenschaften haben.

Es gibt eine Reihe von Verfahren zur Herstellung solcher

- 5 -

130063/0705

poröser keramischer Materialien. Dazu gehört ein Verfahren, bei dem man eine poröse keramische Form herstellt, indem man ein Gemisch aus einem keramischen Material und einem Polyurethanschaum zum Entfernen des Polyurethans bäckt, wobei gleichzeitig eine Sinterung des keramischen Materials stattfindet, wobei ein solches Verfahren zunehmende Bedeutung erlangt, weil man dabei sehr leicht einen Formkörper in der gewünschten Form erhalten kann.

Nach dem beispielsweise in der japanischen Patentveröffentlichung 12927/79 beschriebenen Verfahren werden 75 bis 150 Gew.-Teile Wasser zu 100 Gew.-Teilen eines Pulvers aus einem feuerfesten Material zur Herstellung einer Aufschlammung gegeben und dazu gibt man ein hydrophiles Urethanprepolymer mit einer Isocyanatgruppe an der Endgruppe, das hergestellt wurde durch Umsetzen einer Polyethylenoxidverbindung oder eines Copolymers aus 95 bis 70 Gew.% Ethylenoxid und 5 bis 30 Gew.% Alkylenoxid mit wenigstens 3 Kohlenstoffatomen und mit einem Durchschnittsmolekulargewicht von 1000 bis 20000 mit einer Isocyanatverbindung mit wenigstens zwei Isocyanatgruppen an den Endteilen. Die Zugabe des Prepolymers erfolgt in einer Menge von 3 bis 30 Gew.% pro 100 Gew.-Teilen Wasser (d.h. dass das Gewichtsverhältnis Prepolymer/Wasser 3/100 bis 30/100 beträgt) und die erhaltene Mischung wird dann in eine Form gegeben, getrocknet und gebrannt unter Ausbildung eines feuerfesten und wärmeisolierenden Steins.

Das bekannte Verfahren hat jedoch die folgenden Nachteile:

- (1) Da die Zusammensetzung aus einem

Pulver aus einem feuerfesten Material, Wasser und einem hydrophilen Urethanprepolymer einen hohen Wassergehalt hat, tritt beim Herausnehmen des geschäumten Urethanformkörpers aus der Form beim anschliessenden Trocknen ein erheblicher Schrumpf des Urethanformkörpers ein und während des Brennens bilden sich häufig Risse. (2) Wegen des hohen Wassergehaltes der Zusammensetzung setzt sich das pulverförmige feuerfeste Material leicht ab und deswegen ist die Formgebung schwierig. (3) Wegen des geringen Anteils an dem Urethanprepolymer in der Zusammensetzung hat der geschäumte Urethanformkörper eine schlechte Festigkeit und die Zeit (Zykluszeit), die man benötigt, um den Urethanschaumkörper aus der Form zu nehmen, ist verhältnismässig lang und die Porosität des Gegenstandes ist klein, wegen des niedrigen Ausdehnungsverhältnisses (ausgedehntes Volumen/ursprüngliches Volumen) und daher kann man nur schwierig einen Gegenstand mit geringem spezifischen Gewicht herstellen. (4) Um die Wärmeisoliereigenschaften zu verbessern ist es wünschenswert, den Gehalt an geschlossenen Zellen zu erhöhen. Das Verfahren gemäss dem Stand der Technik beabsichtigt einen wärmeisolierenden Stein bzw. Ziegel herzustellen (wobei die japanische Patentveröffentlichung 12927/79 nur lehrt, dass das hergestellte Material einen möglichst hohen Anteil an geschlossenen Zellen haben soll).

Ein nach dem bekannten Verfahren hergestellter poröser keramischer Formkörper ist nicht als Filtermedium, als Katalysatorträger oder als schallabsorbierendes Material geeignet, denn in diesem Fall werden offenzellige Strukturen benötigt.

Aufgabe der Erfindung ist es, die Nachteile des Standes der Technik zu vermeiden und ausgezeichnete poröse Formkörper zur Verfügung zu stellen.

Die Erfindung betrifft deshalb ein Verfahren zur Herstellung von porösen Formkörpern und ist dadurch gekennzeichnet, dass man etwa 40 bis 60 Gew.-Teile Wasser zu 100 Gew.-Teilen eines keramischen Materials gibt unter Ausbildung einer keramischen Aufschlammung; dass man zu der keramischen Aufschlammung etwa 20 bis 40 Gew.-Teile eines hydrophilen Urethanprepolymeren mit einem freien Isocyanatgehalt von etwa 4 bis 7 Gew.% (d.h. einem Gewichtsverhältnis des Prepolymeren/Wasser von 33/100 bis 100/100) zugibt, wobei das Prepolymer hergestellt worden ist durch Umsetzen eines Ethylenoxid-Propylenoxid-Copolymers mit einem Durchschnittsmolekulargewicht von etwa 1500 bis 3500 und einem Ethylenoxidgehalt von etwa 70 bis 90 Gew.%, mit einer Polyisocyanatverbindung, enthaltend wenigstens zwei Isocyanatgruppen an den Endteilen; dass man das Gemisch in eine Form gibt und dort unter Umsetzen und Schäumen zu einem geschäumten Urethanformkörper formt, worauf man dann trocknet, sehr langsam verbrennt und den geschäumten Urethanartikel dann sintert, unter Ausbildung eines porösen Keramik-Formkörpers.

Der Ausdruck "keramisches Material" bedeutet ein Material das in der Lage ist, durch Erhitzen auf hohe Temperaturen in einen Sinterkörper überführt zu werden. Beispiele für solche Substanzen sind Kaolin, Ton, Aluminiumoxid, Feldspat, Töpferton (pottery stone), Mullit, Zirkon, Zirkoniumoxid, Titandioxid, Siliziumkarbid und Kordierit. Diese Substanzen können allein oder in Kombination miteinander verwendet werden.

Die Menge des für die Herstellung der keramischen Aufschlammung zugegebenen Wassers soll im angegebenen Bereich von etwa 40 bis 60 Gew.-Teilen pro 100 Gew.-Teilen des keramischen Materials liegen. Beträgt die Wassermenge weniger als 40 Gew.-Teile, so steigt die Viskosität der keramischen Aufschlammung an und die Handhabung wird schwierig, während in dem Fall, dass die Wassermenge mehr als 60 Gew.-Teile ausmacht die Dispersionsstabilität der keramischen Aufschlammung verschlechtert wird und sich das keramische Material dann leicht absetzt und sich dadurch der Wassergehalt in dem geschäumten Urethanartikel erhöht, wodurch dann während des Trocknens des geschäumten Formkörpers eine Schrumpfung begünstigt wird.

Die Menge des zugegebenen Wassers wird in dem vorher angegebenen Bereich in Abhängigkeit von der Korngrösse des keramischen Materials kontrolliert. Vorzugsweise vermindert man die Menge an Wasser, wenn die Korngrösse gross ist, während man eine verhältnismässig grosse Menge an Wasser zugibt, wenn die Korngrösse klein ist. Das Wasser wird sowohl für die Umsetzung und Schäumung des nachfolgend beschriebenen hydrophilen Urethanprepolymers verwendet als auch für die Herstellung der keramischen Aufschlammung.

Die keramische Aufschlammung kann anorganische oder organische Dispergiermittel enthalten. Geeignete Beispiele für anorganische Dispergiermittel sind Natriumpyrophosphat und Natriumkarbonat. Beispiele für organische Dispergiermittel sind Natriumcarboxymethylzellulose und Tantalsäure. Das anorganische oder organische

Dispergiermittel wird vorzugsweise in einer Menge im Bereich von etwa 0,01 bis 0,1 Gew.-Teilen pro 100 Gew.-Teilen des keramischen Materials verwendet.

Das hier verwendete hydrophile Urethanprepolymer wird hergestellt, indem man ein Ethylenoxid-Propylenoxid-Copolymer mit einem Durchschnittsmolekulargewicht von etwa 1500 bis 3500 und vorzugsweise etwa 2500 bis 3000 und einem Ethylenoxidgehalt von etwa 70 bis 90 Gew.% mit einer Polyisocyanatverbindung, enthaltend wenigstens zwei Isocyanatgruppen an den Endteilen, und mit einem freien Isocyanatgehalt von etwa 4 bis 7 Gew.%, umsetzt.

Ist das Durchschnittsmolekulargewicht des Ethylenoxid-Propylenoxid-Copolymers kleiner als 1500 so werden die hydrophilen Eigenschaften des Urethanprepolymers vermindert und ausserdem das Gleichgewicht zwischen dem Gelieren und dem Schäumen in dem Urethanprepolymer gestört und man kann deshalb kein geschäumtes Urethan mit dem gewünschten Grad der Porosität erhalten. Ist dagegen das Durchschnittsmolekulargewicht des Ethylenoxid-Propylenoxid-Copolymers grösser als 3500, so wird die Gelierungsgeschwindigkeit des Urethanprepolymers vermindert und dadurch die Zykluszeit beim Formgebungsverfahren verlängert und ausserdem wird die Festigkeit des geschäumten Urethanformkörpers verringert.

Der Ethylenoxidgehalt in dem Ethylenoxid-Propylenoxid-Copolymeren soll im Bereich von etwa 70 bis 90 Gew.% liegen. Ist der Gehalt kleiner als 70 Gew.%, so werden die hydrophilen Eigenschaften des Urethanprepolymers

vermindert und man kann dann keine gleichmässige Dispergierung des Urethanprepolymeren in der keramischen Aufschlammung erzielen und man erhält dann Risse oder Deformierungen bei dem geschäumten Urethanformkörper während des sehr langsamen Verbrennens oder des Verbrennens in weitgehender Abwesenheit von Sauerstoff. Wenn andererseits der Gehalt grösser als 90 Gew.% ist, erhöht sich die Viskosität des Urethanprepolymers und damit wird die Handhabung des Urethanprepolymeren erschwert.

Ein Beispiel für eine Polyisocyanatverbindung mit zwei Isocyanatendgruppen ist Toluoldiisocyanat. Andere Polyisocyanatverbindungen, wie Methylenbis-(phenylendiisocyanat), können in Kombination mit Toluoldiisocyanat verwendet werden, wobei man beachten muss, dass die hydrophilen Eigenschaften des Toluoldiisocyanats nicht verringert werden.

Der freie Isocyanatgruppengehalt in dem erhaltenen Urethanprepolymer liegt im Bereich von etwa 4 bis 7 Gew.%. Ist der freie Isocyanatgruppengehalt kleiner als 4 %, so kann die Schäumung nur schwer durchgeführt werden und die Festigkeit des Urethanformkörpers ist schlecht und ausserdem wird es schwierig, den Urethanschaumkörper aus der Form herauszunehmen. Wenn andererseits der Gehalt an freien Isocyanatgruppen grösser als 7 Gew.% ist, verläuft die Reaktion in der Form sehr heftig und kann nicht leicht kontrolliert werden und dann hat der Schaum die Neigung zu kollabieren und es wird schwierig, einen geschäumten Urethanartikel zu erhalten, in welchem der Schaum gleichmässig verteilt ist.

Die Menge des zu der keramischen Aufschlammung zugegebenen hydrophilen Urethanprepolymeren liegt im Bereich von etwa 20 bis 40 Gew.-Teilen pro 100 Gew.-Teilen des keramischen Materials. Ist die Menge des Urethanprepolymeren geringer als 20 Gew.-Teile, so wird die Schäumungskraft des Urethanprepolymeren verringert und infolgedessen nimmt die Porosität des geschäumten Urethanartikels ab, das spezifische Gewicht nimmt zu und die Festigkeit wird verschlechtert. Wenn andererseits die Menge mehr als 40 Gew.-Teile beträgt, wird das Ausdehnungsverhältnis unerwünscht erhöht und das Schrumpfen und Deformieren des geschäumten Urethanartikels während des Trocknens nimmt zu und ausserdem wird die Festigkeit des gebrannten porösen keramischen Formkörpers verschlechtert.

Infolgedessen liegt erfindungsgemäss das Gewichtsverhältnis von Prepolmer/Wasser im Bereich von etwa 33/100 bis 100/100. Das Gewichtsverhältnis von Prepolymer/Wasser gemäss der japanischen Patentveröffentlichung 12927/79 liegt im Bereich von 3/100 bis 30/100 und ist somit niedriger als bei der vorliegenden Erfindung. Durch das hohe Gewichtsverhältnis von Prepolymer/Wasser gemäss der vorliegenden Erfindung wird der Gehalt an offenen Zellen in dem gebildeten geschäumten Urethanformkörper erhöht.

Zu dem vorerwähnten hydrophilen Urethanprepolymer kann man ein Schäumungsmittel für offene Zellen zugeben. Ein geeignetes Beispiel hierfür ist ein Polydimethylsiloxan-Polyoxyalkylen-Copolymer. Die Menge des zugegebenen offenzelligen Schäumungsmittels liegt bei etwa 1 bis 2

Gew.-Teilen pro 100 Gew.-Teilen des keramischen Materials. Dieses offenzellige Schäumungsmittel wird als Mittel zum Überwachen der offenen Zellen in einem festen Urethanschaum verwendet. Beim Schäumen von Polyurethan kollabiert das offenzellige Schäumungsmittel einen Teil des gebildeten Schaums und erleichtert dadurch das Erhalten eines offenzelligen geschäumten Urethanformkörpers. Solche offenzelligen geschäumten Urethanartikel zeigen während der Trocknungsstufe einen verminderten Schrumpf und eine verminderte Deformation und während des sehr langsamen Verbrennens oder während des Verbrennens in Abwesenheit von Sauerstoff eine verminderte Rissbildung und Deformation. Das vorerwähnte offenzellige Schäumungsmittel erhöht die Dispergierbarkeit des hydrophilen Urethanprepolymeren in der keramischen Aufschlammung. Gibt man jedoch das offenzellige Schäumungsmittel direkt zu und mischt es mit der keramischen Aufschlammung, so wird die Viskosität der keramischen Aufschlammung erhöht, weil dessen Dispergierbarkeit in Wasser schlecht ist und es besteht die Gefahr, dass das offenzellige Schäumungsmittel hydrolysiert wird. Deshalb wird das offenzellige Schäumungsmittel vorzugsweise zu dem hydrophilen Urethanprepolymeren gegeben.

Die keramische Aufschlammung und das vorerwähnte hydrophile Urethanprepolymere werden miteinander vermischt und gründlich verrührt und dann in eine Form gegeben und dort in der Form umgesetzt und geschäumt unter Ausbildung eines geschäumten Urethanformkörpers. Die Polymerisationsreaktion zwischen der keramischen Aufschlammung und dem Prepolymer läuft bald nach dem Vermischen ab. Die Polymerisationsreaktion in der Form

wird bei einer Temperatur im Bereich von etwa Raumtemperatur bis 50°C während etwa 3 bis 5 Minuten durchgeführt. Im allgemeinen ist kein Polymerisationskatalysator erforderlich. Man kann jedoch einen Zinnkatalysator oder einen Aminkatalysator, wie er üblicherweise bei einer Urethanreaktion verwendet wird, bei dieser Polymerisationsreaktion zugeben. Geeignete Polymerisationskatalysatoren sind beispielsweise Dibutylzinnäthylat, Trimethylamin oder Triethanolamin.

Der so erhaltene geschäumte Urethanartikel wird dann aus der Form genommen und bei etwa 80 bis 100°C während etwa 15 bis 24 Stunden zur Entfernung des darin enthaltenen Wassers getrocknet.

Anschliessend wird der getrocknete geschäumte Urethanartikel dann in einem Ofen bei hohen Temperaturen erhitzt. Das Erhitzen erfolgt, um das Polyurethan sehr langsam oder in Abwesenheit von Sauerstoff zu verbrennen und um das Keramikmaterial zu sintern. Das Verbrennen des Polyurethans kann man erzielen, indem man allmählich von etwa Raumtemperatur auf 400°C und vorzugsweise von etwa 100 auf 400°C erhitzt. Die Temperatur, bei dem ein Sintern des Keramikmaterials erzielt wird, liegt im allgemeinen bei wenigstens etwa 1100°C, hängt jedoch von der Art des verwendeten Keramikmaterials ab. Nach Beendigung des Sintervorgangs lässt man den erhaltenen porösen Keramikformkörper allmählich abkühlen und nimmt ihn dann aus dem Ofen.

Beim erfindungsgemässen Verfahren ist der Wassergehalt der in die Form gegebenen Zusammensetzung klein und das

hydrophile Urethanprepolymer hat eine spezielle Zusammensetzung, wobei die Gelierung und Schäumung in der Form gut ausgeglichen sind und die Festigkeit des geschäumten Urethangegenstandes ist hoch. Die Zykluszeit in der Form wird verkürzt (was eine Erhöhung der Produktivität ergibt) und das Entfernen des geschäumten Urethangegenstandes aus der Form wird erleichtert. Weiterhin wird das Schrumpfen und Deformieren des geschäumten Urethanartikels während des Trocknens erheblich vermindert und weiterhin wird auch eine Rissbildung und Deformierung des geschäumten Urethangegenstandes während des Brennens vermindert. Insbesondere bei der Zugabe eines offenzelligen Schäumungsmittels zur Erzeugung von offenen Zellen trocknet der geschäumte Urethangegenstand gleichmässig und das Trocknen wird beschleunigt. Weiterhin wird der Schrumpf und die Deformierung merklich vermindert. Ausserdem kann gemäss der Erfindung die Zellgrösse und das spezifische Gewicht sehr leicht eingestellt werden.

Die Erfindung wird in den Beispielen und Vergleichsbeispielen näher erläutert.

Beispiel 1

Zu einem Keramikgemisch aus 30 Gew.-Teilen Liparite (enthält hauptsächlich Quarz und Feldspat) (durchschnittliche Teilchengrösse $25\text{ }\mu\text{m}$), 30 Gew.-Teilen Kaolin (durchschnittliche Teilchengrösse $5\text{ }\mu\text{m}$), und 40 Gew.-Teilen Feldspat (durchschnittliche Teilchengrösse $30\text{ }\mu\text{m}$)

wurden 50 Gew.-Teile Wasser und 0,1 Gew.-Teile Natriumfluorophosphat gegeben und das Gemisch wurde gleichmässig vermischt und verrührt unter Ausbildung einer keramischen Aufschlammung.

Unter Verwendung von Ethylenglykol als Initiator wurden 1 Mol eines Ethylenoxid-Propylenoxid-Copolymers (durchschnittliches Molekulargewicht 3000, Ethylenoxidgehalt 80 Gew.%) und 3 Molen Toluoldiisocyanat bei 120°C während 3 Stunden unter Ausbildung eines hydrophilen Urethanprepolymers (freier Isocyanatgruppengehalt 4,7 Gew.%) umgesetzt. Zu 25 Gew.-Teilen des hydrophilen Urethanprepolymeren wurde 1 Gew.-Teil eines offenzelligen Schäumungsmittels (hergestellt unter dem Handelsnamen Y-6827 von der Nippon Yunicar Co., Ltd.) zugegeben.

Anschliessend wurden die so hergestellte keramische Aufschlammung und das hydrophile Urethanprepolymer unter Ausbildung einer gleichmässigen Mischung gründlich verrührt. Das Gemisch wurde dann in einer vorbestimmten Menge in eine zylindrische Form mit einem Durchmesser von 50 mm und einer Länge von 280 mm aus Polyvinylchlorid, deren Innenoberfläche mit einem Silikontrennmittel beschichtet worden war, gefüllt und 5 Minuten bei Raumtemperatur umgesetzt und geschäumt.

Der erhaltene geschäumte Urethanartikel wurde aus der Form entnommen und 24 Stunden bei 80°C in einem Trockner getrocknet. Anschliessend wurde der getrocknete geschäumte Urethanartikel in einen Elektroofen gelegt und durch allmähliches Erhöhen der Temperatur auf 400°C während eines Zeitraums von 5 Stunden und dann auf

1150°C während eines Zeitraums von 2 Stunden, wobei man die Temperatur von 1150°C während 1 Stunde aufrecht erhielt, gebrannt. Nachdem das Sintern vollständig stattgefunden hatte, liess man den Artikel während 15 Stunden abkühlen. Man erhielt einen offenzelligen keramischen Formkörper mit einem spezifischen Schüttgewicht von 0,53, einer Porosität von 78 % und einem durchschnittlichen Zellendurchmesser von 0,5 mm.

Beispiel 2

Ein poröser Keramikformkörper wurde in gleicher Weise wie in Beispiel 1 hergestellt, wobei jedoch kein offenzelliges Schäumungsmittel zu dem hydrophilen Urethan-prepolymer zugegeben wurde.

Vergleichsbeispiel 1

Ein poröser Keramikformkörper wurde wie in Beispiel 1 hergestellt, wobei jedoch die Menge zur Herstellung der keramischen Aufschlammung auf 100 Gew.-Teile erhöht wurde.

Vergleichsbeispiel 2

Ein poröser keramischer Formkörper wurde wie im Vergleichsbeispiel 1 hergestellt, mit der Ausnahme, dass

kein offenzelliges Schäumungsmittel zu dem hydrophilen Urethanprepolymeren zugegeben wurde.

Vergleichsbeispiel 3

Ein poröser keramischer Formkörper wurde wie in Beispiel 2 hergestellt, mit der Ausnahme, dass zur Herstellung des hydrophilen Urethanprepolymeren ein Ethylenoxid-Propylenoxid-Copolymer mit einem Durchschnittsmolekulargewicht von 4000 verwendet wurde.

In den Beispielen 1 und 2 und den Vergleichsbeispielen 1 bis 3 wurden der Schrumpffaktor (%) der maximalen Schrumpffläche während des Trocknens des geschäumten Urethanartikels, die Anzahl der Artikel, die pro 100 Artikel einen Schrumpf aufwiesen und weiterhin die Zahl der während des Sinterns gerissenen keramischen Formkörper sowie die Anzahl der defekten keramischen Formkörper gemessen und die Ergebnisse werden in der Tabelle gezeigt.

Tabelle

| | Beispiele | | Vergleichsbeispiele | | |
|--|-----------|------|---------------------|------|------|
| | 1 | 2 | 1 | 2 | 3 |
| Wassergehalt der keramischen Aufschlammung (H ₂ O/keramisches Material 100) | 50 | 50 | 100 | 100 | 50 |
| Prepolymergehalt (pro keramisches Material 100) | 25 | 25 | 25 | 25 | 25 |
| Gegenwart eines offenzelligen Schäumungsmittels | ja | nein | ja | nein | nein |
| <u>Nach dem Trocknen</u> | | | | | |
| Schrumpffaktor (%) | 2,5 | 3,0 | 4,0 | 17,0 | 10,0 |
| Anzahl der nicht annehmbaren Schrumpfung aufweisenden Artikel | 5 | 15 | 70 | 100 | 50 |
| <u>Nach dem Sintern</u> | | | | | |
| Anzahl der gerissenen Formkörper | 10 | 20 | 25 | 95 | 75 |
| Anzahl der defekten Formkörper | 15 | 35 | 75 | 100 | 80 |

Beispiel 3

Zu einem Keramikmaterial aus 37 Gew.-Teilen Schamotte (kalzinierter Ton) (durchschnittliche Teilchengrösse 10 μm) und 62,5 Gew.-Teilen Gairome (Ball clay) (durchschnittliche Teilchengrösse 5 μm) wurden 55 Gew.-Teile Wasser und 0,1 Gew.-Teile Natriumpyrophosphat gegeben und das Gemisch wurde unter Ausbildung einer keramischen Aufschlammung gleichmässig vermischt und gerührt.

Unter Verwendung von Glyzerin als Initiator wurde 1 Mol eines Ethylenoxid-Propylenoxid-Copolymeren (durchschnittliches Molekulargewicht 3000, Ethylenoxidgehalt 75 Gew.%) und 5 Mol Toluoldiisocyanat bei 120°C während 3 Stunden unter Bildung eines hydrophilen Urethanprepolymers umgesetzt. Zu 25 Gew.-Teilen des hydrophilen Urethanprepolymers (d.h. 25 Teilen pro 100 Teilen des Keramikmaterials) wurden 1,5 Gew.-Teile des gleichen offenzelligen Schäumungsmittels wie in Beispiel 1 gegeben.

Anschliessend wurde die keramische Aufschlammung und das hydrophile Urethanprepolymer gleichmässig vermischt und verrührt. Das Gemisch wurde in eine L-förmige Form (aufrechtstehende Länge 50 mm, Bodenlänge 100 mm, Breite 50 mm, Dicke 5 mm) aus Aluminium, deren Innenoberfläche mit einem auf Silikon aufgebauten Trennmittel beschichtet war, gefüllt und bei Raumtemperatur während 5 Minuten umgesetzt und geschäumt, unter Bildung eines geschäumten Urethanformkörpers.

Der so erhaltene geschäumte Urethanartikel wurde aus

der Form entnommen, anschliessend getrocknet, sehr langsam gebrannt und allmählich abgekühlt, wie in Beispiel 1, wobei man einen offenzelligen Keramikformkörper mit einem spezifischen Schüttgewicht von 0,4, einer Porosität von 83 % und einem Zellendurchmesser von 0,3 mm erhielt.

Hinsichtlich des Schrumpfes, der Deformierung und der Rissbildung während des Trocknens und des Sinterns zeigte dieser Gegenstand ungefähr die gleichen Eigenschaften wie der gemäss Beispiel 1 erhaltene Gegenstand.

THIS PAGE BLANK (uspto)